## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#### Express Mail Label Number ED 795273139 US

Date of Mailing: April 29, 2005

#### **CERTIFICATION UNDER 37 CFR 1.10**

I hereby certify that on the date indicated above this International application and the documents referred to as enclosed therein, of:

- CERTIFICATION UNDER 37 CFR 1.10 (Express Mail) (1 page)
- TRANSMITTAL LETTER TO THE DO/EO/US (2 pages) w/ duplicate (4 pages)
- Copy of International Search Report (4 pages)
- Preliminary Amendment w/ Abstract (09 pages)
- ENGLISH TRANSLATION OF APPLICATION (17 PAGES SPECIFICATION, claims) (claims 15 in number)

Inventor: Franz Xaver SCHERL, Joachim HESS and Ralf ZERRER

For: Pesticide Formulations Containing Alkoxylated Amines

International Application No.: PCT/EP2003/011697

International Filing Date: 22 October 2003
Priority Filing Date: 30 October 2002

is being deposited with the United States Postal Service as "Post Office to Addressee" Express Mail addressed to the Commissioner for Patents, P. O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, Mail Stop:, in accordance with 37 CFR 1.10.

Vicki L. Sgro

Rec'd PCT/PTO 29 APR 2005

PUNET US/1103/

BUNDE REPUBLIK DEUTS HLAND

PRIORITY

DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 2 0 NOV 2003

Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen:

102 50 551.9

Anmeldetag:

30. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber:

Clariant GmbH, Frankfurt am Main/DE

Bezeichnung:

Pestizidformulierungen enthaltend alkoxylierte Amine

IPC:

03/00 EDV-L A 01 N 25/30

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 18. August 2003 Deutsches Patent- und Markenamt Der Präsident Im Auftrag

Hintermeier

Clariant GmbH 2002DE435 Dr. MP/sch

Beschreibung

5 Pestizidformulierungen enthaltend alkoxylierte Amine

Die Erfindung betrifft Zusammensetzungen enthaltend Pestizide, insbesondere Mittel zur Verbesserung der Wirkung der biologischen Aktivität von Pflanzenschutzmitteln (Akarizide, Bakterizide, Fungizide, Herbizide, Insektizide, Molluskide,

10 Nematizide und Rodentizide).

Pflanzenschutzmittel sind chemische oder natürliche Substanzen, die in Pflanzenzellen, -gewebe oder parasitären Organismen in oder auf der Pflanze eindringen und diese schädigen und/oder zerstören.

15

20

Den größten Anteil an Pestiziden stellen Herbizide dar, gefolgt von Insektiziden und Fungiziden.

Die wichtigsten Herbizide sind chemische Substanzen, die auf das Transportsystem von Pflanzen, beispielsweise durch eine Hemmung von Photosynthese, Fettsäurebiosynthese oder Aminosäurebiosynthese, einwirken und zur Hemmung von Keimbildung und Wachstum bis zum Absterben der Pflanze führen.

Bekannte Pestizide sind beispielsweise Herbizide der Substanzklasse

N-Phosphonomethylglycin (Glyphosate). Glyphosate werden als sehr
umweltverträgliche und gleichzeitig hochwirksame und breit einsetzbare Herbizide in
der Agrarwirtschaft in großen Mengen eingesetzt. Sie werden vorzugsweise als
wasserlösliche Salze, beispielsweise als Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-,
Alkylsulfonium-, Alkylphosphonium, Sulfonylamin- oder Aminoguanidinsalz oder
auch als freie Säure in wässrigen Formulierungen, aber auch in fester Form mit
Netzmitteln auf Blätter und Gräser aufgebracht, wo sie auf das Transportsystem der
Pflanze einwirken und diese vernichten.

Die biologische Aktivität eines Pestizides kann anhand des Pflanzenwachstums bzw. der Schädigung der Pflanzen durch die Einwirkung des Wirkstoffes auf das Blatt oder über die Wurzeln in Abhängigkeit von der Wirkzeit und der Wirkkonzentration bestimmt werden. Ein generelles Problem ist, dass nur ein Bruchteil des Wirkstoffes die gewünschte Aktivität entfaltet; der bei weitem größte Teil geht ungenutzt verloren.

Dieser ökologische und ökonomische Nachteil kann durch Zugabe von oberflächenaktiven Hilfsstoffen (Adjuvants) zu Pestizid-Formulierungen reduziert werden.

Eine Verbesserung der Wirkung anionischer Pestizide kann, wie in WO 99/05914 beschrieben, dadurch erreicht werden, dass die anionische Wirksubstanz zusammen mit protonierten Polyaminen oder deren Derivaten als wässrige kolloidale Dispersion formuliert wird.

US 5,750,468 lehrt, dass man die Konzentration von Glyphosat ohne Verminderung der biologischen Aktivität reduzieren kann, wenn man der Formulierung tertiäre oder quarternäre Etheramine zusetzt.

In US 5,616,811 werden alkoxylierte primäre Etheramine beansprucht und deren benetzende, emulgierende und tensidische Eigenschaften ausgelobt.

Dennoch ist man bestrebt, neue Zusammensetzungen oder Formulierungen von Pestiziden mit verbesserter Wirksamkeit zu entwickeln, die gleichzeitig wirtschaftlich, einfach zu handhaben und für Mensch und Umwelt gut verträglich sind.

Überraschenderweise kann die Aufgabe dadurch gelöst werden, dass die Pestizid-Zusammensetzung neben dem Pestizid auch bestimmte alkoxylierte Amine enthält.

30

20

5

# Gegenstand der Erfindung sind Zusammensetzungen enthaltend

- a) ein oder mehrere Pestizide und
- 5 b) ein oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus Formel I

$$\begin{split} R^{1}-N\{(A^{1}O)_{r}H\}-(CH_{2})_{3}-N\{(A^{2}O)_{s}H\}-[(CH_{2})_{3}-N\{(A^{3}O)_{t}H\}]_{a}-(CH_{2})_{y}-\\ [N\{(A^{4}O)_{u}H\}-(CH_{2})_{3}]_{b}-N\{(A^{5}O)_{v}H\}-(CH_{2})_{3}-N\{(A^{6}O)_{w}H\}-R^{2} \end{split} \tag{I}$$

10 worin

15

20

- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 8 bis 19 C-Atomen, besonders bevorzugt für einen Talgfettrest stehen,
- $A^1$  bis  $A^6$  jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln - $C_2H_4$ -oder - $C_3H_6$  sind,
- r, s, t, u, v und w jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,
- die Summe der Zahlen r, s, t, u, v und w Werte von 10 bis 600, insbesondere von 100 bis 400 annimmt,
- a und b jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 bedeuten, und
- y eine Zahl von 2 bis 10 ist.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfassen die Verbindungen der Formel I vor- und nachstehend auch die Derivate, in denen ein oder mehrere N-Atome kein freies Elektronenpaar besitzen, sondern in denen an diese N-Atome ein vierter Rest Q gebunden ist, welcher aus H und linearen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1 bis 6 C-Atomen, insbesondere H oder Methyl, ausgewählt ist. Innerhalb einer Verbindung können an verschiedene N-Atome verschiedene Reste Q gebunden sein. In den Verbindungen, die einen oder mehrere dieser Reste Q enthalten, tragen die N-Atome, an die die Reste Q gebunden sind, eine positive Ladung.

- Entsprechende Gegenionen P können ausgewählt sein aus Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder aus anionischen Verbindungen der Formeln R<sup>6</sup>SO<sub>3</sub>e, R<sup>7</sup>SO<sub>4</sub>e oder R<sup>6</sup>COOe worin R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> lineares oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, und R<sup>7</sup> zusätzlich auch C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl bedeuten. Diese Struktureinheit wird im
- Die entsprechenden Derivate der Verbindungen der Formel I können demzufolge vereinfacht z.B. wie folgt durch Formel la beschrieben werden

folgenden vereinfacht durch die Schreibweise {QP} wiedergegeben.

$$\begin{split} R^{1}-N\{Q^{1}P^{1}\}\{(A^{1}O)_{r}H\}-(CH_{2})_{3}-N\{Q^{2}P^{2}\}\{(A^{2}O)_{s}H\}-[(CH_{2})_{3}-N\{Q^{3}P^{3}\}\{(A^{3}O)_{t}H\}]_{a}-(CH_{2})_{y}-[N\{Q^{4}P^{4}\}\{(A^{4}O)_{u}H\}-(CH_{2})_{3}]_{b}-N\{Q^{5}P^{5}\}\{(A^{5}O)_{v}H\}-(CH_{2})_{3}-N\{Q^{6}P^{6}\}\{(A^{6}O)_{w}H\}-R^{2} \end{split} \tag{Ia}$$

25 worin

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, A<sup>1</sup> bis A<sup>6</sup>, r, s, t, u, v, w, a, b und y die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,
- 30 Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>, Q<sup>5</sup> und Q<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander H oder eine lineare oder verzweigte Akylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen sind und

- P<sup>1</sup>, P<sup>2</sup>, P<sup>3</sup>, P<sup>4</sup>, P<sup>5</sup> und P<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Chlorid, Bromid, Iodid, Fluorid, Sulfat, Hydrogensulfat, Carbonat, Hydrogencarbonat, Phosphat, Mono- und Di-Hydrogenphosphat, Pyrophosphat, Metaphosphat, Nitrat, Methylsulfat, Phosphonat, Methylphosphonat, Methandisulfonat, Methylsulfonat, Ethansulfonat oder aus anionischen Resten der Formeln R<sup>6</sup>SO<sub>3</sub>e, R<sup>7</sup>SO<sub>4</sub>e oder R<sup>6</sup>COOe worin R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> lineares oder verzweigtes C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>-, vorzugsweise C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl, und R<sup>7</sup> zusätzlich auch C<sub>7</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylphenyl bedeuten.
- 10 Als bevorzugte Reste P seien z.B. Laurylsulfat und Cumolsulfat genannt.
- In den Verbindungen der Formel I bedeuten die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> vorzugsweise einen Kokosfettrest oder einen Talgfettrest.
- 15 Unter den alkoxylierten Aminen gemäß Formel I sind solche bevorzugt, worin
  - R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 8 bis 19 C-Atomen, insbesondere ein Talgfettrest, sind,
- 20  $A^1$  bis  $A^6$  jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln - $C_2H_4$  oder  $C_3H_6$  sind,
  - r, s, t, u, v und w jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,
- die Summe der Zahlen r, s, t, u, v und w Werte von 10 bis 600, insbesondere von 100 bis 400 und besonders bevorzugt von 250 bis 350 annimmt,
  - a und b jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10, bevorzugt 0, sind, und

30

y 2 bedeutet.

In den alkoxylierten Aminen der Formel I sind die Polyalkoxygruppen Polyethoxyoder Polypropoxy- oder Ethylenoxid/Propylenoxid- (EO/PO-) Blockcopolymere oder EO/PO-Random-Copolymere. Innerhalb einer Kette können 1 bis 400 EO- bzw. PO-bzw. EO/PO-Einheiten in statistischer Verteilung vorkommen. Insgesamt kann die Verbindung der Formel I 10 bis 600, bevorzugt 100 bis 400, besonders bevorzugt 250 bis 350 EO- bzw. PO- bzw. EO/PO-Einheiten enthalten.

5

20

25

30

Überraschenderweise lassen sich mit alkoxylierten Aminen gemäß Formel I sowohl feste als auch flüssige Pestizidformulierungen mit ausgezeichnetem

Löslichkeitsverhalten in Wasser herstellen. Ein weiterer anwendungstechnischer Vorteil ist die hohe Phasenstabilität hochkonzentrierter wässriger Formulierungen aus anionischen Pestiziden, insbesondere Glyphosaten in Salzform, gegebenenfalls agrochemischen Salzen und alkoxyliertem Amin gemäß Formel I. Ein Auskristallisieren der ionischen Komponenten bei der Zugabe von alkoxyliertem

Amin erfolgt auch bei längerer Lagerzeit nicht.

Neben der hohen Elektrolytstabilität zeigt das erfindungsgemäß eingesetzte Adjuvant eine Verbesserung der Kompatibilität und eine Verbesserung der biologischen Aktivität des Wirkstoffes in den Pflanzen.

Die erfindungsgemäß als Adjuvants in Pestizidformulierungen eingesetzten alkoxylierten Amine gemäß der Formel I werden in einer mehrstufigen Synthese hergestellt, beispielsweise wie folgt.

Primäres Alkylamin, beispielsweise Kokosamin oder Talgfettamin, wird mit oder ohne Katalysator unter N<sub>2</sub> vorgelegt und bei einer Temperatur von 40°C bis 90°C Acrylnitril innerhalb von 1 bis 2 Stunden zudosiert, wobei das Molverhältnis Amin zu Nitril von 1 zu 0,95 bis 1 zu 1,20 beträgt. Die Reaktion ist exotherm. Nach beendeter Zugabe wird 2 bis 6 Stunden bei Reaktionstemperatur nachgerührt. Das entstandene Nitril wird zuerst mit verdünnter Natronlauge und dann mit Wasser gewaschen. Die Hydrierung des Nitrils geschieht nach Standardbedingungen (Schüttelautoklav) mit einem geeigneten Katalysator, z.B. Raney-Nickel, bei 70°C bis 120°C in Anwesenheit von Ammoniak und einem Wasserstoffdruck von 150 bis

180 bar bis zur Druckkonstanz. Nach Filtration des Autoklaveninhaltes wird das erhaltene Amin im Wasserstrahlvakuum destilliert.

Das erhaltene Amin kann weiter umgesetzt werden, z.B. kann es in analoger Weise erneut mit Acrylnitril umgesetzt und zum Triamin hydriert werden. Das erhaltene Triamin kann durch weitere Umsetzung mit Acrylnitril und nachfolgender Hydrierung zum Tetramin umgesetzt werden, etc.

5

20

25

30

Zur Herstellung alkoxylierter Amine gemäß der Formel I wird das durch Umsetzung mit Acrylnitril und anschließender Hydrierung erhaltene Amin mit Propanol-2 unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre vorgelegt und Dialdehyd, beispielsweise Glyoxallösung im Molverhältnis Amin zu Dialdehyd von 1 zu 0,45 bis 1 zu 0,55 unter Rühren zugetropft, wobei die Reaktionstemperatur 30°C bis 50°C nicht überschreiten darf. Die Nachreaktion findet bei 50°C bis 70°C innerhalb von 2 bis 4 Stunden statt. Die gebildete Schiffsche Base wird unter Standard-Hydrierbedingungen (Rührautoklav, Hydrierkatalysator, z.B. Raney-Nickel) bei 70 bis 100 bar Wasserstoffdruck und 70°C bis 90°C bis zur Druckkonstanz hydriert. Das gebildete Polyamin wird filtriert und zur Entfernung des Propanol-2/Wasser Gemisches zuerst bei Normaldruck und dann im Wasserstrahlvakuum abdestilliert.

Zur Alkoxylierung wird trockenes Polyamin unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre vorgelegt und in 2 Stufen ohne und mit einem geeigneten basischen Katalysator, z.B. NaOH bei 140 bis 200°C alkoxyliert. Dabei wird Ethylenoxid und/oder Propylenoxid schrittweise bis zum gewünschten Alkoxylierungsgrad (Aminzahl) addiert. Die Nachreaktion beträgt je nach Alkylenoxid 1 bis 3 Stunden.

Die entsprechenden Derivate der Verbindungen der Formel I, die Verbindungen der Formel Ia, in denen an ein oder mehrere N-Atome ein oder mehrere Reste Q gebunden sind, können z.B. aus den Verbindungen der Formen I nach Methoden, die dem Fachmann geläufig sind, hergestellt werden, beispielsweise durch entsprechende Umsetzung der Verbindungen der Formel I mit HCl oder Methylchlorid.

Erfindungsgemäß eignen sich die alkoxylierten Amine der Formel I als Adjuvant in Pestizidformulierung zur Verbesserung der biologischen Aktivität von Herbiziden, Insektiziden, Fungiziden, Akariziden, Bakteriziden, Molluskiden, Nematiziden und Rodentiziden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden diese Verbindungen Herbizidformulierungen zugesetzt. Geeignete Herbizide sind, ohne die Erfindung auf diese einzuschränken, Acifluorfen, Asulam, Benazolin, Bentazone, Bilanafos, Bromacil, Bromoxynil, Chloramben, Clopyralid, 2,4-D, 2,4-DB, Dalapon, Dicamba, Dichlorprop, Diclofop, Endothall, Fenac, Fenoxaprop, Flamprop, Fluazifop, Flumiclorac, Fluoroglycofen, Fomesafen, Fosamine, Glufosinate, Haloxyfop, Imazapic, Imazamethabenz, Imazamox, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Ioxynil, MCPA, MCPB, Mecoprop, Methylarsensäure, Naptalam, Picloram, Quinclorac, Quizalofop, 2,3,6-TBA, TCA.

Bevorzugte Pestizide sind Herbizide der Substanzklasse N-Phosphonomethyl-glycin (Glyphosate). Unter den Glyphosaten sind die freie Säure und insbesondere die wasserlöslichen Salze bevorzugt. Unter den wasserlöslichen Salzen sind wiederum die Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-, Alkylphosphonium, Sulfonylamin- und Aminoguanidinsalze bevorzugt. Hierbei bedeutet "Alkylamin" besonders bevorzugt "Isopropylamin".

20

15

Der Gehalt an Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemäßen Pestizidzubereitungen kann innerhalb großer Grenzen variieren. Bevorzugt sind folgende Formulierungen.

Konzentrat-Formulierungen, die vor dem Gebrauch verdünnt werden ("ready-touse"- oder "built-in"-Zusammensetzung), enthalten das Pestizid vorzugsweise in den
Gewichtsmengen 5 bis 60 %, besonders bevorzugt 20 bis 40 % und Verbindungen
der Formel I vorzugsweise in den Mengen von 5 bis 50 Gew.-%. Diese
Mengenangaben beziehen sich auf die gesamte Konzentrat-Formulierung.

Alternativ können die erfindungsgemäßen Formulierungen in fester Form als Pulver, Pellets, Tabletten oder Granulate hergestellt werden, die vor dem Gebrauch in Wasser gelöst werden. Feste Zubereitungen enthalten das Pestizid vorzugsweise in den Gewichtsmengen von 20 bis 80 %, besonders bevorzugt von 50 bis 75 %, insbesondere bevorzugt von 60 bis 70 % und Verbindungen der Formel I 5 vorzugsweise in den Gewichtsmengen von 5 bis 80 %, besonders bevorzugt von 30 bis 60 %. Diese Mengenangaben beziehen sich auf die gesamte feste Zubereitung.

- Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung 10
- eines oder mehrerer Pestizide und a)
  - einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus Formel I b)

15  $R^{1}-N\{(A^{1}O)_{r}H\}-(CH_{2})_{3}-N\{(A^{2}O)_{s}H\}-[(CH_{2})_{3}-N\{(A^{3}O)_{t}H\}]_{a}-(CH_{2})_{y}-(CH_{$ 

$$R^{1}-N\{(A^{1}O)_{r}H\}-(CH_{2})_{3}-N\{(A^{2}O)_{s}H\}-[(CH_{2})_{3}-N\{(A^{3}O)_{r}H\}]_{a}-(CH_{2})_{3}-N\{(A^{4}O)_{u}H\}-(CH_{2})_{3}]_{b}-N\{(A^{5}O)_{v}H\}-(CH_{2})_{3}-N\{(A^{6}O)_{w}H\}-R^{2}$$
(I)

worin

20

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 30 C-Atomen stehen,



- A<sup>1</sup> bis A<sup>6</sup> jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>oder -C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>- sind,
- r, s, t, u, v und w jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,
- die Summe der Zahlen r, s, t, u, v und w Werte von 10 bis 600 annimmt, 30 a und b jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 bedeuten,

und

y eine Zahl von 2 bis 10 ist,

5 zur Kontrolle und/oder Bekämpfung von Unkraut.

Hierbei können das oder die Pestizide und die eine oder die mehreren Verbindungen der Formel I auch in Form einer sogenannten "Tank-mix"-Zusammensetzung vorliegen. In einer derartigen Zusammensetzung liegen sowohl das oder die Pestizide und die eine oder die mehreren Verbindungen der Formel I 10 getrennt voneinander vor. Beide Zusammensetzungen werden vor der Ausbringung, in der Regel kurz vorher, miteinander vermischt. Im "Tank-mix"-Verfahren liegt das Pestizid vor der Vermischung bevorzugt in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, z.B. in aromatischen oder aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol, Xylol oder Solvesso, halogenierten Kohlenwasserstoffen wie 15 Tetrachlormethan, Chloroform, Methylenchlorid oder Dichlorethan oder methylierten Ölen wie Methylestern des Soja- oder Rapsöls, vor. Im "Tank-mix"-Verfahren liegt die Verbindung der Formel I vor der Vermischung bevorzugt in Substanz oder in Wasser vor. In einer bevorzugten Ausführungsform liegen sowohl das oder die Pestizide als auch die eine oder die mehreren Verbindungen der Formel I in Wasser 20 vor.

In der Spritzbrühe ist die Konzentration des oder der Pestizide vorzugsweise von 0,001 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,025 bis 3 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 0,025 bis 2 Gew.-% bezogen auf die gesamte Spritzbrühe. Die Konzentration der einen oder der mehreren Verbindungen der Formel I in der Spritzbrühe ist vorzugsweise von 0,01 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,1 bis 2 Gew.-% und insbesondere bevorzugt von 0,2 bis 1 Gew.-% bezogen auf die gesamte Spritzbrühe. Das Verhältnis Adjuvant zu Pestizid in der Spritzbrühe ist vorzugsweise von 1:10 bis 500:1, besonders bevorzugt von 1:4 bis 4:1.

11

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können Verdickungsmittel, Antigelmittel, Frostmittel, Lösungsmittel, Dispergiermittel, Emulgatoren, Konservierungsmittel, weitere Adjuvants, Bindemittel, Antischaummittel, Verdünner, Sprengmittel und Netzmittel enthalten. Als Verdickungsmittel können Xanthan gum und/oder Cellulose, beispielsweise Carboxy-, Methyl-, Ethyl- oder Propylcellulose in den 5 Gewichtsmengen von 0,01 bis 5 %, bezogen auf das fertige Mittel, eingesetzt werden. Als Lösungsmittel eignen sich Monopropylenglycol, tierische und mineralische Öle. Als Dispergiermittel und Emulgator eignen sich nichtionische, amphotere, kationische und anionische Tenside. Als Konservierungsmittel können organische Säuren und ihre Ester, beispielsweise Ascorbinsäure, Ascorbinpalmitat, 10 Sorbat, Benzoesäure, Methyl- und Propyl-4-hydroxybenzoat, Propionate, Phenol, beispielsweise 2-Phenylphenat, 1,2-Benzisothiazolin-3-on, Formaldehyd, schwefelige Säure und deren Salze eingesetzt werden. Als Entschäumer eignen sich Polysilicone. Weitere Adjuvants können Polyglycerinester, Alkoholethoxylate, Alkylpolysacharide, Fettaminethoxylate, Sorbitan- und Sorbitolethoxylatderivate und 15 Derivate der Alk(en)ylbernsteinsäureanhydrid sein. Das Mischungsverhältnis dieser Adjuvants zu den erfindungsgemäß eingesetzten alkoxylierten Aminen gemäß Formel I kann im Bereich von 1:10 bis 10:1 liegen. Für feste Formulierungen kommen als Bindemittel Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Zucker, beispielsweise Sucrose, Sorbitol oder Stärke in 20 Betracht. Als Verdünner, Absorber oder Träger eignen sich Carbon Black, Talg, Kaolin, Aluminium-, Calcium- oder Magnesiumstearat, Natriumtripolyphosphat, Natriumtetraborat, Natriumsulphat, Silikate und Natriumbenzoat. Als Sprengmittel

wirken Cellulose, beispielsweise Carboxymethylcellulose, Polyvinylpyrrolidon,
Natrium- oder Kaliumacetat, Carbonate, Bicarbonate, Sesquicarbonate,
Ammoniumsulphat oder Kaliumhydrogenphosphat. Als Netzmittel können
Alkoholethoxylate/-propoxylate verwendet werden.

30

Ein großer anwendungstechnischer Vorteil ist die hohe Salzstabilität der erfindungsgemäßen Pestizid-Formulierungen mit alkoxylierten Aminen gemäß Formel I im wässrigen Medium auch bei hoher Pestizid-Konzentration.
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Pestizidzubereitungen neben dem Wirkstoff und einem oder mehreren alkoxylierten

Aminen gemäß Formel I agrochemische Salze, bevorzugt Ammoniumsalze, besonders bevorzugt Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat, Ammoniumthiocyanat und/oder Ammoniumchlorid.

Die erfindungsgemäßen Formulierungen können nach den üblichen Methoden angewandt werden. Wässrige Konzentrate und feste Formulierungen werden vor dem Ausbringen mit der entsprechenden Menge an Wasser verdünnt.
 Pro Hektar werden Pestizidmengen im Bereich von 0,1 bis 5 kg, bevorzugt 0,3 bis 2,5 kg ausgebracht. Der Anteil des erfindungsgemäßen Adjuvant liegt im Bereich von 0,002 bis ca. 1,0 kg/ha. Das Volumen der für die Aussprühung erstellten Pestizidformulierung liegt bevorzugt im Bereich von 50 bis 1000 l/ha, kann aber für spezielle Ausbringungsmethoden, beispielsweise für "control droplet application", auch 10 bis 50 l/ha sein.

### Patentansprüche:

10

15

25

30

- 1. Zusammensetzung enthaltend
- 5 a) ein oder mehrere Pestizide und
  - b) eine oder mehrere Verbindungen ausgewählt aus Formel I

$$\begin{split} R^{1}-N\{(A^{1}O)_{t}H\}-(CH_{2})_{3}-N\{(A^{2}O)_{8}H\}-[(CH_{2})_{3}-N\{(A^{3}O)_{t}H\}]_{a}-(CH_{2})_{y}-\\ [N\{(A^{4}O)_{u}H\}-(CH_{2})_{3}]_{b}-N\{(A^{5}O)_{v}H\}-(CH_{2})_{3}-N\{(A^{6}O)_{w}H\}-R^{2} \end{split} \tag{I}$$

worin

- R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 30 C-Atomen stehen,
- $A^1$  bis  $A^6$  jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln  $-C_2H_4$  oder  $-C_3H_6$  sind,
- 20 r, s, t, u, v und w jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,
  - die Summe der Zahlen r, s, t, u, v und w Werte von 10 bis 600 annimmt, a und b jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 bedeuten und
  - y eine Zahl von 2 bis 10 ist.

 Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Pestizide ausgewählt sind aus der Substanzklasse N-Phosphonomethyl-glycin (Glyphosat).  Zusammensetzung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass Glyphosat als freie Säure oder als Alkalimetall-, Ammonium-, Alkylamin-, Alkylsulfonium-, Alkylphosphonium, Sulfonylamin- oder Aminoguanidinsalz vorliegt.

14

- 4. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie Verbindungen der Formel I enthält, worin
- 10 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander ein Alkylrest mit 8 bis 19 C-Atomen sind,
  - $A^1$  bis  $A^6$  jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln - $C_2H_4$ -oder - $C_3H_6$  sind,
  - r, s, t, u, v und w jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,
  - die Summe der Zahlen r, s, t, u, v und w Werte von 10 bis 600 annimmt, a und b jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 sind und
    - y 2 bedeutet.

5

15.

20

- 25 5. Zusammensetzung gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass a undb 0 sind.
  - 6. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ und R² ein Talgfettrest sind.

7. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als eine vor dem Gebrauch zu verdünnende Konzentrat-Formulierung vorliegt und 5 bis 60 Gew.-% Pestizid und 5 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthält.

5

8. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als eine vor dem Gebrauch in Wasser zu lösende feste Formulierung vorliegt und 20 bis 80 Gew.-% Pestizid und 5 bis 80 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthält.

10

9. Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Spritzbrühe vorliegt und 0,001 bis 10 Gew.-% Pestizid und 0,01 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Verbindungen der Formel I enthält.

15

- Zusammensetzung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie agrochemische Salze, vorzugsweise Ammoniumsalze, enthält.
- 20 11. Zusammensetzung gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die agrochemischen Salze ausgewählt sind aus Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat, Ammoniumthiocyanat und/oder Ammoniumchlorid.

### 25 12. Verwendung

- a) eines oder mehrerer Pestizide und
- b) einer oder mehrerer Verbindungen ausgewählt aus Formel I

$$R^{1}-N\{(A^{1}O)_{t}H\}-(CH_{2})_{3}-N\{(A^{2}O)_{s}H\}-[(CH_{2})_{3}-N\{(A^{3}O)_{t}H\}]_{a}-(CH_{2})_{y}-(CH_{2})_{3}-N\{(A^{4}O)_{u}H\}-(CH_{2})_{3}]_{b}-N\{(A^{5}O)_{v}H\}-(CH_{2})_{3}-N\{(A^{6}O)_{w}H\}-R^{2} \qquad (I)$$

woriก

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 6 bis 30 C-Atomen stehen,

5

 $A^1$  bis  $A^6$  jeweils unabhängig voneinander eine Gruppe der Formeln  $-C_2H_4$ - oder  $-C_3H_6$ - sind,

10

r, s, t, u, v und w jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 400 bedeuten,

15

die Summe der Zahlen r, s, t, u, v und w Werte von 10 bis 600 annimmt,

a und b jeweils unabhängig voneinander eine Zahl von 0 bis 10 bedeuten und

y eine Zahl von 2 bis 10 ist

zur Kontrolle und/oder Bekämpfung von Unkraut.

20

Verwendung gemäß Anspruch 12 im Tank-mix-Verfahren.

25

14. Verwendung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Pestizide in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel vorliegen und die Verbindung oder die Verbindungen gemäß Formel I in Substanz oder in Wasser vorliegen und die genannten Substanzen vor der Ausbringung miteinander vermischt werden.

30

15. Verwendung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Pestizide und die eine oder mehreren Verbindungen gemäß Formel I in Wasser vorliegen.

DE435

### Zusammenfassung

Pestizidformulierungen enthaltend alkoxylierte Amine

Die Erfindung betrifft insbesondere Zusammensetzungen enthaltend ein oder mehrere Pestizide und ein oder mehrere alkoxylierte Amine. Die Zusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie eine verbesserte Wirksamkeit besitzen und gleichzeitig wirtschaftlich, einfach zu handhaben und für Mensch und Umwelt gut verträglich sind.